

(25)

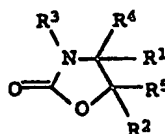
PCT  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08F 8/30, A61L 15/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42494 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01087 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1999 (19.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 07 502.2      21. Februar 1998 (21.02.98)      DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niederrhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60384 Frankfurt (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: SECONDARY CROSS-LINKING OF HYDROGELS WITH 2-OXAZOLIDINONES

(54) Bezeichnung: NACHVERNETZUNG VON HYDROGELN MIT 2-OXAZOLIDINONEN



(I)

(57) Abstract

The invention relates to a method for the gel-phase or surface secondary cross-linking of water-absorbent polymers, characterized in that the polymer is treated with a solution for surface secondary cross-linking, during or after treatment undergoes secondary cross-linking by temperature elevation and is then dried. Dissolved in an inert solvent the cross-linking agent contains a compound of formula (I), where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of each other are H, hydroxy, phenyl or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, R<sup>3</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl or C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> independently of each other are C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxy or hydrogen. The invention also relates to water-absorbent polymers obtained according to the above method, and to their use in hygiene articles, packaging materials and non-woven materials.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- oder Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das Polymer mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet wird, wobei der Vernetzer eine Verbindung der Formel (I) ist, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält, wasserabsorbierende Polymere, die nach dem genannten Verfahren erhältlich sind, und ihre Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Nachvernetzung von Hydrogelen mit 2-Oxazolidinonen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen durch Copolymerisation mit 2-Oxazolidinonen, die so erhältlichen Polymeren und ihre Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren, hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wässriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenden und abgesiebten Polymerpartikel.

30

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in EP-A-0 349 935 beschrieben.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität, da diese besondere Schutzvorkehrungen im Produktionsbetrieb erforderlich macht, um unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden. Ebenso besitzen die vorgenannten Vernetzer hautreizende

45

Eigenschaften, was bei der Verwendung in Hygieneartikeln problematisch erscheint.

Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt.

- 5 Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-A-4 666 983 sowie US-A-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hier-  
nach bei hohen Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Ver-  
fahren hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Ver-  
10 esterungsreaktion selbst bei diesen Temperaturen nur langsam abläuft.

Es bestand daher die Aufgabe, unter Verwendung relativ reaktions-  
träger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger

- 15 Verbindungen eine ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächen-  
nachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe ist so zu lösen, daß  
die Reaktionszeit möglichst kurz und die Reaktionstemperatur mög-  
lichst niedrig sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktions-  
bedingungen herrschen wie bei der Verwendung von hochreaktiven  
20 Epoxiden.

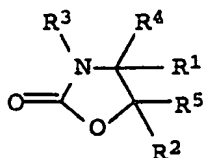
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß 2-Oxazolidinone als  
Vernetzer hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind.  
Insbesondere kann die mittlere Reaktivität dieser Vernetzer durch

- 25 Zugabe von anorganischen oder organischen sauren Katalysatoren  
gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind die bekannten  
anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit Alkalimetallen  
oder Ammonium, sowie deren entsprechender Anhydride. Geeignete  
organische Katalysatoren sind die bekannten Carbonsäuren, Sulfon-  
30 säuren sowie Aminosäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gel- oder Oberflä-  
chennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, indem das  
Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und

- 35 während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachver-  
netzt und getrocknet wird, wenn der Vernetzer eine Verbindung der  
Formel

40



(1) ist,

45

worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $R^3$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, N-Hydroxy- $(C_2-C_6)$ -Alkyl,  $C_1-C_{12}$ -Alkenyl oder  $C_6-C_{12}$ -Aryl und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_1-C_{12}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{12}$ -Aryl, Hydroxy,

- 5  $C_1-C_{12}$ -Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten, gelöst in einem inerten Lösemittel enthält. Bevorzugt in Betracht kommende Vernetzer dieser Art sind beispielsweise 2-Oxazolidinon, N-Methyl-2-oxazolidinon und N-Hydroxyethyl-2-oxazolidinon.
- 10 Bevorzugt zur Nachvernetzung und Trocknung ist dabei der Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50-200°C, ganz besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 100-180°C. Die Aufbringung der Oberflächennachvernetzungslösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen auf das Polymere in geeigneten Sprühmi-
- 15 schern. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mi-
- 20 scher, BEPEX-Mischer, NAUTA-Mischer, SHUGGI-Mischer oder PROCES-SALL. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

- Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung
- 25 des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch z.B. eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im
- 30 Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 min, besonders bevorzugt unter 10 min.

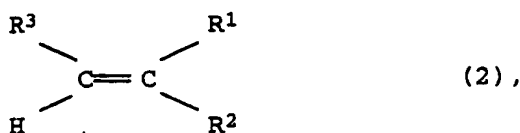
- In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Beschleunigung der Reaktion ein saurer Katalysator der Ober-
- 35 flächennachvernetzungslösung zugesetzt. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride bzw. organischen Säuren verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Ins-
- 40 besondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

- 45 Der Vernetzer wird in inerten Lösemitteln gelöst. Der Vernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01-1,0 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer, verwendet. Als inertes Lösemittel bevorzugt

- ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein
- 5 Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung beispielsweise 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z.B. Methanol + Glycerin + Wasser).
- 10 Die Alkoholgemische können die Alkohole in beliebigem Mischungsverhältnis enthalten. Besonders bevorzugt ist jedoch der Einsatz folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol.
- 15
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Polymeren, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5-15 Gew.-%,
- 20 bezogen auf das Polymer.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte wasserabsorbierende Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind.
- 25
- Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfropf-
- 30 grundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guar-derivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-A-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-A-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548,
- 35 DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774,
- 40 DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 20 5674, US-A-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4 057 521, US-A-4 062 817, US-A-4 525 527, US-A-4 295 987, US-A-5 011 892, US-A-4 076 663 oder US-A-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patent-
- 45 rung. Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure,

Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide sowie die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Des weiteren eignen sich wasserlösliche N-Vinylamide wie N-Vinylformamid oder Diallyldimethyl-ammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel

10



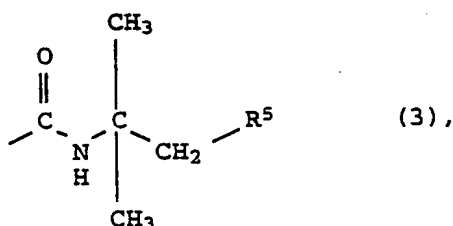
15

worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

20 R<sup>2</sup> die Gruppe -COOR<sup>4</sup>, eine Sulfonylgruppe oder Phosphonylgruppe, eine mit einem (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel

25



30

in der

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

35

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, Alkalimetall- oder Ammoniumion und

40 R<sup>5</sup> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine Carboxylgruppe oder jeweils die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Gruppen bedeuten.

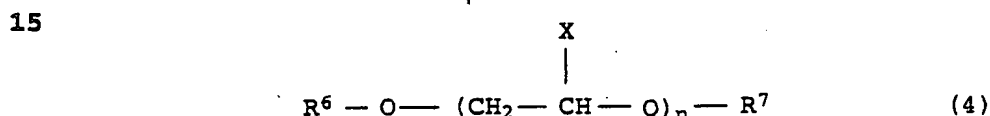
Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol.

45

Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, z.B. Na-Acrylat, K-Acrylat oder Ammoniumacrylat.

- 5 Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren oder ihrer Alkalimetall- bzw. Ammoniumsalze erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und  
 10 Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



20 worin

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Phenyl oder Acyl,

25 X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

$\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  bedeuten bevorzugt Wasserstoff,  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl,  
 30  $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ -Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-A-4 931 497, US-A-5 011 892 und US-A-5 041 496 beschriebene Pfropfpolymere.

35

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere N,N'-Methylenbis-

- 40 acrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyölen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Malein-  
 45 säurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in



- EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykol-diallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol sowie ethoxylierte Varianten davon.
- 10 Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (z.B. in Mengen von 0,001-10, vorzugsweise 0,01-1 mol-%). Ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie. z.B. Pentaerythritoltriallylether oder Trimethylolpropandiallylether).

- Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden z.B. 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, bevorzugt ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische undaromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen,

wie sie in der DE-C-1 301 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

5

Die erhaltenen Gele werden beispielsweise zu 0-100 mol-%, bevorzugt zu 25-100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50-85 mol-%, bezogen auf eingesetztes Monomer, neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt

10 Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.

Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als  
15 Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, z.B. mittels eines Fleischwolfes und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gel-  
20 masse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden  
25 können. Die bevorzugte Partikelgrösse des gesiebten Hydrogels liegt vorzugsweise im Bereich 45-1000 µm, besonders bevorzugt bei 45-850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200-850 µm.

Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das  
30 getrocknete Hydrogel dann mit den Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

Methoden:

35 1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0,200 g trockenes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter  
40 1234T-Papier) und für 30 min in eine 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswägen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität  
45 des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne

Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel - Blindwert - Einwaage  
5 Hydrogel)/Einwaage Hydrogel

2) Absorption unter Druck (0,3/0,5/0,7 psi):

Bei der Absorption unter Druck werden 0.900 g trockenen Hydrogels  
10 gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meß-  
zelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durch-  
messer = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe  
(Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das  
gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und  
15 mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann  
auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm)  
gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese  
Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durch-  
messer = 200 mm), welche soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung ent-  
20 hält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments iden-  
tisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel  
dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die  
komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und  
wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

25

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie  
folgt berechnet:

$$\text{AUL [g/g]} = (W_b - W_a) / W_s$$

30

wobei

W<sub>b</sub> die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen,

35 W<sub>a</sub> die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen,

W<sub>s</sub> die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Meßzylinder + Abdeckplatte.

40

Beispiel 1

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit  
23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Penta-  
45 erythritoltriallyl ther unter Rühren hinzu, und inertisiert den  
verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die  
Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoff-

peroxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung in einer solchen Menge besprüht, daß 5 % Methanol, 5 % Wasser und 0,20 % 2-Oxazolidinon, bezogen auf eingesetztes Polymer, eingesetzt werden. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 170°C für 60 min, und der Rest bei 170°C für 90 min im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

#### Beispiel 2

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer, erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol und 5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 40 bzw. 60 min getrocknet.

25

#### Beispiel 3

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer, erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min getrocknet.

#### 35 Beispiel 4

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer, erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 min getrocknet.

45

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten an der Oberfläche nachvernetzten Polymere wurden wie oben beschrieben getestet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

5 Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die Temperung des mit Oberflächennachvernetzungslösung besprühten Grundpolymers.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle

Polymer	Trocknungs- temperatur	Trocknungs- zeit	Katalysator	Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 0,3 psi [g/g]	AUL 0,7 psi - (4826,5 Pa) [g/g]
Grundpolymer (hergestellt nach Beispiel 1)	--	--	--	--	42	10	9
Nachvernetzung gemäß:					-		
Beispiel 1	170°C	60 min	--	Methanol/ Wasser	35	36	21
Beispiel 1	170°C	90 min	--	Methanol/ Wasser	32	34	27
Beispiel 2	175°C	40 min	--	Propylenglykol/ Wasser	35	35	27
Beispiel 2	175°C	60 min	--	Propylenglykol/ Wasser	34	33	25
Beispiel 3	175°C	30 min	0,2 % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Propylenglykol/ Wasser	32	31	25
Beispiel 4	175°C	30 min	0,2 % NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Propylenglykol/ Wasser	31	30	24

## Beispiel 5a

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem ®Shuggi-Contactor mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß - bezogen auf eingesetztes Grundpolymer - folgende Dosierung erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 2 Gew.-% Propylenglykol und 3 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird direkt vom Contactor in einen Scheiben-Trockner (Torus-Disc Dryer) 10 gefördert und darin bei 185°C (Produktauslaßtemperatur) und einer Verweilzeit von 35 min. getrocknet. Das erhaltene Produkt hatte nach Absiebung des Überkorns (> 850 micron) folgende Produktdaten: CRC = 27 g/g; AUL 0,7 psi = 25 g/g.

## 15 Beispiel 5b

Völlig analog und mit den gleichen Geräten wurde mit folgender Vernetzer-Lösung das Muster 5b hergestellt: 4 Gew.-% Propylenglykol, 6 Gew.-% Wasser, 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon und 20 0,10 Gew.-%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{-}14 \text{ H}_2\text{O}$ . Es wurde bei 175°C (Produktauslaßtemperatur) und einer Verweilzeit von 35 min getrocknet. Das erhaltene Produkt hatte nach Absiebung des Überkorns (> 850 micron) folgende Produktdaten: CRC = 31 g/g; AUL 0,7 psi = 25 g/g.

## 25 Beispiel 6

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem ®Shuggi-Contactor mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß - bezogen auf eingesetztes Grundpolymer - folgende 30 Dosierung erreicht wird: 0,10 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 3 Gew.-% Methanol und 7 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann in einem ®Nara-Paddle-Dryer bei 185°C (Produktauslaßtemperatur) und einer Verweilzeit von 45 min getrocknet. Das erhaltene Produkt hatte nach Absiebung des Überkorns (> 850 micron) folgende 35 Produktdaten: CRC = 26 g/g; AUL 0,7 psi = 25 g/g.

## Beispiel 7a

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 wird in einem Pflugschar-Labormischer (®ProcessAl) mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung, bezogen auf eingesetztes Grundpolymer, erreicht wird: 0,20 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 4 Gew.-% 1,2-Propandiol, 6 Gew.-% Wasser sowie 0,10 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann in einem Technikumswirbelschichttrockner (®Carman Fluidized Bed Dryer) bei 200°C Wirbelschichttemperatur und einer Verweilzeit von 10 min getrocknet. 40 45

Das erhaltene Produkt hatte nach Absiebung des Überkorns (> 850 micron) folgende Produktdaten: CRC = 29 g/g; AUL 0,7 psi = 25 g/g

Beispiel 7b

5

Ein völlig analog hergestelltes Produkt, das bei 190°C und einer Verweilzeit von 9 min getrocknet wurde, hatte nach Absiebung des Überkorns (> 850 micron) folgende Produktdaten: CRC = 33 g/g; AUL 0,7 psi = 26 g/g.

10

15

20

25

30

35

40

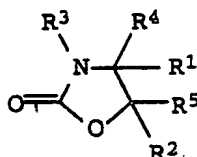
45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gel- oder Oberflächennachvernetzung wasserab-  
 5 sorbierender Polymere, indem das Polymere mit einer Ober-  
 flächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach  
 dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und ge-  
 trocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer eine  
 Verbindung der Formel

10



(1) ist,

15

- 20 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, Hydroxy, Phenyl oder  
 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, N-Hy-  
 droxy- (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl und R<sup>4</sup> und  
 R<sup>5</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl,  
 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy oder Wasserstoff bedeuten,  
 gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
 wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein  
 Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder  
 ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation er-  
 halten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch  
 30 ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätz-  
 lich noch eine oder mehrere freie Hydroxylgruppen tragen  
 kann.

- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
 daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine  
 anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, oder  
 eine organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid  
 umfaßt.

- 40 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es  
 sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasser-  
 stoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluol-  
 sulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder  
 sauren Salze handelt.

45

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein Gemisch von Wasser mit in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemischs der Alkoholgehalt dieser Lösung 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylen-glykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungs-lösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, insbesondere 2,5-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Polymeren, eingesetzt wird.
9. Wasserabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygiene-artikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01087

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F8/30 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F A61L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1 November 1977 see claims 1-13 ---	1
A	FR 1 455 783 A (J. T. BAKER CHEMICAL COMPANY) 3 January 1967 see page 11 ---	1
A	EP 0 260 011 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 16 March 1988 see claims 1-10 ---	1
A	GB 642 453 A (BECK KOLLER AND COMPANY) 6 September 1950 see page 2, line 23 - line 30; claims 1-4 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 1999

Date of mailing of the international search report

22/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **ational Application No**  
**PCT/EP 99/01087**

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 April 1994 cited in the application see page 4, line 36 - page 5, line 19 see page 6, line 5 - line 14 see page 8, line 21 - page 9, line 29; claims 1-26 -----	1
A	US 4 123 419 A (H. L. HEISS) 31 October 1978 see claims 1-9 -----	1
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16 January 1968 see the whole document -----	1
A	US 3 367 942 A (R. A. HICKNER) 6 February 1968 see the whole document -----	1
A	WO 94 27648 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 8 December 1994 see claims 1-10 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4056502 A	01-11-1977	US B494440 I	17-02-1976
FR 1455783 A	03-01-1967	BE 646999 A	23-10-1964
		BE 690806 A	07-06-1967
		FR 91549 E	18-10-1968
		FR 1443873 A	12-10-1966
		GB 1070582 A	
		NL 6402808 A	26-10-1964
		NL 6617022 A	21-06-1967
		US 3454622 A	08-07-1969
		BE 647000 A	23-10-1964
		BE 690805 A	07-06-1967
		DE 1495172 A	06-03-1969
		FR 92234 E	
		GB 1070581 A	
		NL 6402807 A	26-10-1964
		NL 6617021 A	21-06-1967
		US 3415901 A	10-12-1968
		US 3458527 A	29-07-1969
EP 260011 A	16-03-1988	AU 603604 B	22-11-1990
		AU 7816787 A	17-03-1988
		CA 1323370 A	19-10-1993
		DE 3789180 D	07-04-1994
		DE 3789180 T	06-10-1994
		ES 2061506 T	16-12-1994
		HK 100894 A	30-09-1994
		JP 2755295 B	20-05-1998
		JP 9263659 A	07-10-1997
		JP 2695794 B	14-01-1998
		JP 63093771 A	25-04-1988
		KR 9501037 B	08-02-1995
		US 5025052 A	18-06-1991
		US 5099026 A	24-03-1992
GB 642453 A		NONE	
WO 9409043 A	28-04-1994	US 5447727 A	05-09-1995
		US 5385983 A	31-01-1995
		AU 5329994 A	09-05-1994
		EP 0664816 A	02-08-1995
		JP 8506363 T	09-07-1996
US 4123419 A	31-10-1978	CA 1081894 A	15-07-1980
		EP 0000927 A	07-03-1979
US 3364181 A	16-01-1968	NONE	
US 3367942 A	06-02-1968	NONE	
WO 9427648 A	08-12-1994	CA 2162372 A	08-12-1994
		CN 1124458 A	12-06-1996
		EP 0707497 A	24-04-1996
		JP 8510671 T	12-11-1996

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01087

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08F8/30 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F A61L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1. November 1977 siehe Ansprüche 1-13 ----	1
A	FR 1 455 783 A (J. T. BAKER CHEMICAL COMPANY) 3. Januar 1967 siehe Seite 11 ----	1
A	EP 0 260 011 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 16. März 1988 siehe Ansprüche 1-10 ----	1
A	GB 642 453 A (BECK KOLLER AND COMPANY) 6. September 1950 siehe Seite 2, Zeile 23 - Zeile 30; Ansprüche 1-4 ----- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"-Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"-Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01087

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 19 siehe Seite 6, Zeile 5 - Zeile 14 siehe Seite 8, Zeile 21 - Seite 9, Zeile 29; Ansprüche 1-26 ---	1
A	US 4 123 419 A (H. L. HEISS) 31. Oktober 1978 siehe Ansprüche 1-9 ---	1
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16. Januar 1968 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 3 367 942 A (R. A. HICKNER) 6. Februar 1968 siehe das ganze Dokument ---	1
A	WO 94 27648 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 8. Dezember 1994 siehe Ansprüche 1-10 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4056502	A	01-11-1977	US	B494440 I	17-02-1976
FR 1455783	A	03-01-1967	BE	646999 A	23-10-1964
			BE	690806 A	07-06-1967
			FR	91549 E	18-10-1968
			FR	1443873 A	12-10-1966
			GB	1070582 A	
			NL	6402808 A	26-10-1964
			NL	6617022 A	21-06-1967
			US	3454622 A	08-07-1969
			BE	647000 A	23-10-1964
			BE	690805 A	07-06-1967
			DE	1495172 A	06-03-1969
			FR	92234 E	
			GB	1070581 A	
			NL	6402807 A	26-10-1964
			NL	6617021 A	21-06-1967
			US	3415901 A	10-12-1968
			US	3458527 A	29-07-1969
EP 260011	A	16-03-1988	AU	603604 B	22-11-1990
			AU	7816787 A	17-03-1988
			CA	1323370 A	19-10-1993
			DE	3789180 D	07-04-1994
			DE	3789180 T	06-10-1994
			ES	2061506 T	16-12-1994
			HK	100894 A	30-09-1994
			JP	2755295 B	20-05-1998
			JP	9263659 A	07-10-1997
			JP	2695794 B	14-01-1998
			JP	63093771 A	25-04-1988
			KR	9501037 B	08-02-1995
			US	5025052 A	18-06-1991
			US	5099026 A	24-03-1992
GB 642453	A		KEINE		
WO 9409043	A	28-04-1994	US	5447727 A	05-09-1995
			US	5385983 A	31-01-1995
			AU	5329994 A	09-05-1994
			EP	0664816 A	02-08-1995
			JP	8506363 T	09-07-1996
US 4123419	A	31-10-1978	CA	1081894 A	15-07-1980
			EP	0000927 A	07-03-1979
US 3364181	A	16-01-1968	KEINE		
US 3367942	A	06-02-1968	KEINE		
WO 9427648	A	08-12-1994	CA	2162372 A	08-12-1994
			CN	1124458 A	12-06-1996
			EP	0707497 A	24-04-1996
			JP	8510671 T	12-11-1996